

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 79103410.1

51 Int. Cl.³: **C 07 C 63/10, C 07 C 51/58**

22 Anmeldetag: 12.09.79

30 Priorität: 23.09.78 DE 2841541

71 Anmelder: **BAYER Aktiengesellschaft, Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 02.04.80
Patentblatt 80/7

72 Erfinder: **Böckmann, Walter, Dr., Fabritiusstrasse 19, D-4150 Krefeld 11 (DE)**
Erfinder: **Lipper, Karl-August, Dr., Deswatinesstrasse 14, D-4150 Krefeld 1 (DE)**
Erfinder: **Brühne, Friedrich, Dr., Fabritiusstrasse 24, D-4150 Krefeld 11 (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB IT NL**

54 **Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls substituiertem Benzoylchlorid.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls substituiertem Benzoylchlorid durch Umsetzung von gegebenenfalls substituiertem Benzotrichlorid oder einem Gemisch aus gegebenenfalls substituiertem Benzotrichlorid und gegebenenfalls substituiertem Benzoylchlorid mit gegebenenfalls substituierter Benzoesäure und/oder Wasser in Gegenwart von Katalysatoren, wonach die bei der Umsetzung entstehende chlorwasserstoffhaltigen Abgase mit mit dem eingesetzten Benzotrichlorid oder dem eingesetzten Gemisch aus diesem und dem eingesetzten Benzoylchlorid gewaschen werden. Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte, gegebenenfalls substituierte Benzoylchlorid ist ein wertvolles Zwischenprodukt für die Herstellung von gegebenenfalls substituiertem Benzoylperoxid, Benzophenon, Benzylbenzoat, Benzoylcellulose, Benzamid sowie von Farbstoffen und Arzneimitteln.

EP 0 009 205 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Bg/bc/kl

Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls substi-
tuiertem Benzoylchlorid

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
gegebenenfalls substituiertem Benzoylchlorid durch Um-
setzung von gegebenenfalls substituiertem Benzotrichlo-
rid ~~oder~~ einem Gemisch aus gegebenenfalls substituiertem
5 Benzotrichlorid und gegebenenfalls substituiertem Benzo-
ylchlorid mit gegebenenfalls substituierter Benzoessäure
und/oder Wasser in Gegenwart von Katalysatoren.

Es ist bekannt, Benzoylchlorid durch Umsetzung von äqui-
molaren Mengen Benzotrichlorid und Benzoessäure in Ge-
10 genwart von Zinkchlorid herzustellen (DE-PS 11494).

Weiterhin ist bekannt, Benzoylchlorid durch Umsetzung
von äquimolaren Mengen Benzotrichlorid mit Wasser in

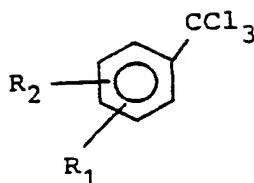
Gegenwart von Eisenchlorid darzustellen (DE-PS 331 696).

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Benzoylchlorid ist aus der US-PS 1 557 154 bekannt. Danach wird Benzotrichlorid mit Wasser bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines suspendierten Katalysators umgesetzt, wobei die Menge des zugegebenen Wassers nicht wesentlich mehr als 110 % der für die Umsetzung theoretisch benötigten Wassermenge betragen soll.

Es wurde ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls substituiertem Benzoylchlorid aus gegebenenfalls substituiertem Benzotrichlorid bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Katalysatoren gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das gegebenenfalls substituierte Benzotrichlorid oder ein Gemisch aus dem gegebenenfalls substituierten Benzotrichlorid und dem gegebenenfalls substituierten Benzoylchlorid mit einem Überschuß von etwa 1 bis etwa 20 Mol-% (bezogen auf eingesetztes, gegebenenfalls substituiertes Benzotrichlorid) an gegebenenfalls substituierter Benzoessäure und/oder Wasser umsetzt, wobei die bei der Umsetzung entstehenden Chlorkwasserstoff-haltigen Abgase mit dem eingesetzten, gegebenenfalls substituierten Benzotrichlorid oder dem eingesetzten Gemisch aus gegebenenfalls substituiertem Benzotrichlorid und gegebenenfalls substituiertem Benzoylchlorid gewaschen werden.

Als gegebenenfalls substituiertes Benzotrichlorid kann ein der allgemeinen Formel

- 3 -



worin

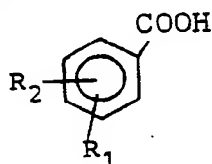
R₁ und R₂ gleich oder verschieden sein können
und für Wasserstoff, Halogen, Nitro- oder
Alkylgruppen stehen,

5

entsprechendes Benzotrichlorid in das erfindungsgemäße
Verfahren eingesetzt werden.

Als gegebenenfalls substituierte Benzoesäure kann eine
der allgemeinen Formel

10



worin R₁ und R₂ die oben angegebene Bedeutung haben,
entsprechende Benzoesäure eingesetzt werden.

15

Als Reste R₁ und R₂ kommen beispielsweise Kohlenwasser-
stoffe mit bis zu 6 C-Atomen in Betracht, z.B. Alkyl-
reste, wie Methyl, Aethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl,
Isobutyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, Isopentyl, 2-Methyl-
pentyl, 3-Methylpentyl, n-Hexyl, Isohexyl sowie Cyclohexyl.

20

Als Halogene seien Fluor, Chlor, Brom, bevorzugt Chlor
genannt.

Bevorzugt werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren
Benzotrichlorid, o-Chlor- oder p-Chlor-benzotrichlorid
umgesetzt.

- 4 -

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen in Gegenwart von sauren Katalysatoren durchgeführt.

Zum Beispiel seien folgende saure Katalysatoren genannt:

5 HClO_4 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, H_3PO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, aromatische oder aliphatische Sulfonsäuren mit bis zu 15 C-Atomen, wie p-Toluolsulfonsäure, Nonafluor-butansulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure sowie Halogenide der Elemente Bor, Aluminium, Gallium, Germanium, Zinn, Arsen, Antimon, Wismut, Kupfer, Zink, Cadmium, Titan, Zirkon, Vanadium, Niob, Chrom,
10 Molybdän, Wolfram, Eisen, Cobalt, Nickel.

Bevorzugt werden H_2SO_4 , H_3PO_4 , FeCl_2 , ZnCl_2 und/oder FeCl_3 in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, die verwendeten Metallchloride nicht als solche
15 direkt in das Verfahren einzusetzen, sondern die entsprechende Oxide, Hydroxide und/oder Carbonate, die dann mit dem während der Umsetzung entstehenden Chlorwasserstoff die entsprechenden Metallchloride bilden.

Neben den Oxiden, Hydroxiden und/oder Carbonaten können
20 auch Metallsalze anderer Säuren, wie der Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Ölsäure sowie der Naphthensäure oder die Metalle selbst, in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden.

Im allgemeinen verwendet man die Katalysatoren, die
25 einzeln oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden können, in einer Menge von etwa 0,005 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,02 bis 3 Gew.-%, bezogen auf gebildetes Benzoylchlorid.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Katalysator in Form einer
30

wäßrigen Lösung eingesetzt. Dabei beträgt die Menge des Katalysators im Lösungsmittel etwa 0,2 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 30 Gew.-%.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das gegebenfalls substituierte Benzotrichlorid oder das Gemisch aus dem gegebenfalls substituierten Benzotrichlorid und dem gegebenfalls substituierten Benzoylchlorid mit einem Überschuß von etwa 1 bis 20 Mol-% (bezogen auf eingesetztes, gegebenfalls substituiertes Benzotrichlorid), bevorzugt mit einem Überschuß von 3 bis 8 Mol-%, an gegebenfalls substituierter Benzoessäure und/oder Wasser umgesetzt.

Wird die Umsetzung gleichzeitig mit gegebenfalls substituierter Benzoessäure und Wasser durchgeführt, dann kann das Gewichtsverhältnis von gegebenfalls substituierter Benzoessäure zu Wasser jeden denkbaren Wert einnehmen, ohne daß dadurch die Reaktion negativ beeinflusst würde.

Die Zusammensetzung des in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Gemisches aus gegebenfalls substituiertem Benzotrichlorid und gegebenfalls substituiertem Benzoylchlorid kann in weiten Grenzen variieren. Vorzugsweise werden Gemische aus etwa 5 bis 99 %, bevorzugt 20 bis 99 %, gegebenfalls substituiertem Benzotrichlorid und etwa 1 bis 95 %, bevorzugt 1 bis 80 %, gegebenfalls substituier-tem Benzoylchlorid eingesetzt.

Die Umsetzung wird üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von etwa 70 bis 200°C, bevorzugt 120 bis 160°C, durchgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck, bei vermindertem Druck oder bei erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise erfolgt die Reaktion bei Normaldruck.

- Die bei der Umsetzung entstehenden Chlorwasserstoffhaltigen Abgase werden erfindungsgemäß mit dem einzusetzenden, gegebenenfalls substituierten Benzotrichlorid oder dem Gemisch aus gegebenenfalls substituiertem Benzotrichlorid und gegebenenfalls substituiertem Benzoylchlorid gewaschen.
- 5
- 10 Daneben können die Chlorwasserstoffhaltigen Abgase noch mit umgepumptem Reaktionsprodukt und/oder mit inerten, gegebenenfalls durch Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom, bevorzugt durch Chlor, substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasser-
- 15 stoffen mit bis zu 15 C-Atomen, bevorzugt bis 10 C-Atomen, gewaschen werden.

Als gegebenenfalls substituierte aliphatische Kohlenwasserstoffe seien z.B. genannt:

Tetrachlorkohlenstoff, Trichloraethylen und Hexan;

- 20 als gegebenenfalls substituierte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe:

Cyclohexan, Methylcyclohexan und Dekalin

und als gegebenenfalls substituierte aromatische Kohlenwasserstoffe: Benzol, Chlorbenzol, Toluol, Xylol und Chlortoluol.

- 5 Bevorzugt werden Toluol, Xylol und Chlortoluol zur Wäsche der HCl-haltigen Abgase eingesetzt.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Wäsche der Chlorwasserstoffhaltigen Abgase wie folgt durchgeführt:

- 10 Die aus dem/den Reaktor(en) entweichenden HCl-haltigen Abgase werden in einem Waschturm im Gegenstrom mit der flüssigen, heißen Reaktionsmischung aus dem ersten Reaktor gewaschen.

- 15 Das Abgas wird dann einem zweiten Waschturm zugeführt, wo es bei Raumtemperatur mit dem gegebenenfalls substituierten Benzotrichlorid oder dem Gemisch aus gegebenenfalls substituiertem Benzotrichlorid und gegebenenfalls substituiertem Benzoylchlorid im Gegenstrom gewaschen wird.

- 20 Anschließend gelangt das Abgas in einen dritten Waschturm, wo es bei tiefen Temperaturen mit inerten, gegebenenfalls substituierten aromatischen und/oder aliphatischen Lösungsmitteln gewaschen wird. Bevorzugt wird als inertes Lösungsmittel Toluol eingesetzt.

- Durch die erfindungsgemäße Wäsche erhält man ein chlorwasserstoffhaltiges Abgas, das praktisch frei von organischen Bestandteilen wie gegebenenfalls substituiertem Benzoylchlorid, gegebenenfalls substituiertem Benzotrichlorid oder gegebenenfalls substituiertem Benzoesäure ist und das z.B. für eine Chlorwasserstoff-Elektrolyse geeignet ist oder durch adiabatische Absorption zu sehr reiner wäßriger Salzsäure kondensiert werden kann.
- Daneben werden durch die Wäsche des Chlorwasserstoffhaltigen Abgases Verluste von Reaktionskomponenten, die noch im Abgas vorhanden sind, vermieden.
- In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das nach der Destillation des Reaktionsproduktes verbleibende Sumpfprodukt, das sich aus etwa 20 bis 70 Gew.-% gegebenenfalls substituiertem Benzoylchlorid, 20 bis 70 Gew.-% gegebenenfalls substituiertem Benzoesäure und 0,05 bis 10 Gew.-% Katalysator zusammensetzt, mit einem molaren Überschuß an gegebenenfalls substituiertem Benzotrichlorid umgesetzt. Der molare Überschuß an gegebenenfalls substituiertem Benzotrichlorid beträgt im allgemeinen 3 bis 150 %, bevorzugt 10 bis 100 %, bezogen auf die im Sumpfprodukte vorhandene Menge gegebenenfalls substituiertem Benzoesäure.
- Die Umsetzung des Sumpfproduktes mit dem gegebenenfalls substituierten Benzotrichlorid wird im allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von etwa 70 bis 200°C, vorzugsweise bei 120 bis 160°C, durchgeführt.

Die bei dieser Umsetzung entstehenden Chlorwasserstoffhaltigen Abgase können, wie zuvor beschrieben, mit dem einzusetzenden gegebenenfalls substituierten Benzotrichlorid oder mit dem Gemisch aus gegebenenfalls substituiertem Benzotrichlorid und gegebenenfalls substituiertem Benzotrichlorid gewaschen werden. Zusätzlich kann das chlorwasserstoffhaltige Abgas mit umgepumptem Reaktionsprodukt und/oder mit den zuvor erwähnten inerten, gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen gewaschen werden.

Bei der Umsetzung des Sumpfproduktes mit gegebenenfalls substituiertem Benzotrichlorid ist die Zugabe eines Katalysators im allgemeinen nicht mehr erforderlich, da im Sumpfprodukt noch Katalysator vorhanden ist. Gegebenenfalls können jedoch die zuvor beschriebenen Katalysatoren zugesetzt werden, wobei die Katalysatormenge etwa 0,005 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 3 Gew.-%, bezogen auf gebildetes Benzoylchlorid, beträgt.

Nach der Reaktion des Sumpfproduktes mit dem gegebenenfalls substituierten Benzotrichlorid wird das erhaltene Reaktionsgemisch destilliert, wobei ein Gemisch aus gegebenenfalls substituiertem Benzotrichlorid und gegebenenfalls substituiertem Benzoylchlorid erhalten wird, das als Einsatzprodukt in die Hauptreaktion zurückgeführt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Bei der kontinuierlichen Arbeitsweise wird die Umsetzung des gegebenenfalls substituierten Benzotrichlorids oder des Gemisches aus gegebenenfalls substituiertem Benzotrichlorid und gegebenenfalls substituiertem Benzoylchlorid mit gegebenenfalls substituierter Benzoesäure und/oder Wasser vorzugsweise in mehreren miteinander verbundene Reaktoren, besonders bevorzugt in 2 bis 5 Reaktoren, durchgeführt.

10 Dabei wird z.B. zur Herstellung von Benzoylchlorid Benzotrichlorid oder das Gemisch aus Benzotrichlorid und Benzoylchlorid zusammen mit Benzoesäure und/oder Wasser und dem Katalysator kontinuierlich in den ersten Reaktor eindosiert. Das Reaktionsgemisch fließt dann kontinuierlich in die anderen Reaktionsbehälter (falls
15 mehrere vorhanden sind), wo die Umsetzung vervollständigt wird, und gelangt schließlich in eine Destillationsanlage. Dort wird das Reaktionsgemisch kontinuierlich, vorzugsweise im Vakuum, bei etwa 12 bis 190 mbar, und Temperaturen im Bereich von etwa 70 bis 140°C destilliert, wobei ein reines, Benzotrichlorid-freies, Benzoylchlorid erhalten wird. Das Sumpfprodukt der Destillation
20 wird bei etwa 70 bis 200°C, vorzugsweise bei 120 bis 160°C, mit einem etwa 3 bis 150 %igen molaren Überschuß an Benzotrichlorid, bezogen auf die im Sumpfprodukt vorhandene Menge Benzoesäure, umgesetzt und das nach der Destillation daraus erhaltene Gemisch aus Benzotrichlorid und Benzoylchlorid als Einsatzprodukt in die Hauptreaktion zurückgegeben, wo es mit frischem Benzotrichlorid für eine weitere Umsetzung versetzt wird.

30 Die Umsetzung des Sumpfproduktes kann sowohl

diskontinuierlich als auch kontinuierlich erfolgen.
Bei der kontinuierlichen Arbeitsweise erfolgt die
Reaktion üblicherweise in mehreren hintereinander-
geschalteten Reaktoren, vorzugsweise in 2 bis 5 Reak-
toren.

Das bei der Umsetzung gebildete chlorwasserstoffhaltige
Abgas wird, wie zuvor beschrieben, mit dem gegebenen-
falls substituierten Benzotrichlorid oder einem Ge-
misch aus gegebenenfalls substituiertem Benzotrichlo-
rid und gegebenenfalls substituiertem Benzoylchlorid,
gegebenenfalls zusätzlich mit umgepumptem Reaktions-
produkt und/oder inerten organischen Lösungsmitteln
gewaschen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man das
gegebenenfalls substituierte Benzoylchlorid in einer
Ausbeute von 96-98 % der Theorie und in einer Reinheit
von über 99,5 %.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist gegenüber dem Stand
der Technik folgende Vorteile auf:

Durch Verwendung eines Überschusses an gegebenenfalls substituiertes
Benzoessäure und/oder Wasser wird sichergestellt, daß die Umsetzung
des gegebenenfalls substituierten Benzotrichlorids
vollständig verläuft und daß das gebildete gegebenen-
falls substituierte Benzoylchlorid stets frei von dem
entsprechenden Benzotrichlorid ist. Diese Maßnahme
führt zur Einsparung von Destillationskosten, da die
Reindestillation weniger aufwendig ist. Für viele
Einsatzgebiete wird nämlich ein absolut Benzotrichlorid-

freies Benzoylchlorid gefordert, das so in einfacher Weise bereitgestellt werden kann.

- Weiterhin können für die Umsetzung gegebenenfalls substituierte Benzoesäure und Wasser in der gleichen Anlage ohne Veränderung der Verfahrensbedingungen gleichzeitig eingesetzt werden, ohne daß eine Begrenzung des molaren Verhältnisses von gegebenenfalls substituierter Benzoesäure zu Wasser erforderlich ist. Diese variable Verfahrensweise gestattet es, sich den Gegebenheiten der Praxis wie Verfügbarkeit von Rohstoffen, z.B. Benzoesäure, oder Absatzmöglichkeiten von Chlorwasserstoff bzw. wäßriger Salzsäure kurzfristig anzupassen.

- Zusätzlich wird durch die verschiedenen Maßnahmen zur Wäsche des gebildeten Chlorwasserstoffes erreicht, daß mit dem Abgasstrom keine sonstigen Reaktionskomponenten verloren gehen, die Stöchiometrie der Reaktion also stets leicht einzuhalten ist, und daß das erzeugte HCl-Gas nach der Wäsche praktisch frei von organischen Verunreinigungen ist und unmittelbar zur Salzsäureelektrolyse eingesetzt oder durch Absorption in Wasser in sehr reine, wäßrige Salzsäure übergeführt werden kann, die für praktisch alle Einsatzgebiete geeignet ist.

Weiterhin bewirkt die Wäsche, daß die Abgasleitungen nicht mehr durch Feststoffe verstopft werden und so den Betriebsablauf stören.

Zudem ist das erfindungsgemäße Verfahren besonders umweltfreundlich, da es keine verunreinigten Abwässer oder Abgase erzeugt. Der erhaltene hochreine Chlorwasserstoff kann in Chlorgas umgewandelt und damit
5 über die Herstellung der Benzotrichloride wieder in den Prozeß zurückgeführt werden. Durch die geschilderten Maßnahmen wird die Wirtschaftlichkeit der Benzoylchlorid-Herstellung erheblich gesteigert.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte,
10 gegebenenfalls substituierte Benzoylchlorid ist ein wertvolles Zwischenprodukt für die Herstellung von gegebenenfalls substituiertem Benzoylperoxid, Benzophenon, Benzylbenzoat, Benzoylcellulose, Benzamid sowie von Farbstoffen und Arzneimitteln (vgl. Ullmanns Enzyklopä-
15 die der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 8, Seite 372-373, Verlag Chemie, Weinheim 1974; Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2. Auflage, Band 3, Seite 430-431, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964).

Beispiel 1

Zu 1832 g (15,0 Mol) Benzoesäure in einem 5 l Kolben mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter werden 13,6 g wasserfreies Zinkchlorid hinzugegeben,
5 die Mischung auf 140°C erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten. Nun werden unter Rühren in 2 Stunden 2737 g (14,0 Mol) Benzotrichlorid zugetropft und anschließend das Reaktionsprodukt noch 2 Stunden lang bei 140°C gehalten. Das aus dem Rückflußkühler ent-
10 weichende HCl-Abgas wird in einem mit Raschigringen gefüllten Waschturm mit 2737 g Benzotrichlorid, die mittels einer Pumpe im Kreis geführt werden, gewaschen und anschließend zu ca. 30 %iger wäßriger Salzsäure kondensiert. Diese Salzsäure weist einen Gehalt von
15 18 ppm an organisch gebundenem Kohlenstoff auf. Das für die HCl-Wäsche verwendete Benzotrichlorid kann für den nächsten Versuch als Ausgangsstoff wieder eingesetzt werden. Aufgrund der Siedeanalyse beträgt der Gehalt an Benzoesäure und Benzoesäureanhydrid im rohen
20 Benzoylchlorid 3,5 Gew.-%. Die Destillation bei einem Druck von 50 mbar ergibt 3805 g reines, benzotrichloridfreies Benzoylchlorid (= 96,7 % der Theorie).

Bei einem Vergleichsversuch ohne Wäsche des HCl-Abgases enthält die gebildete 30 %ige Salzsäure 124 ppm
25 an organisch gebundenem Kohlenstoff.

Beispiel 2

- 4887 g (25,0 Mol) Benzotrichlorid werden in einem 5 l Kolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter auf 150°C erhitzt. Hierauf läßt man bei dieser Temperatur innerhalb von 5 Stunden 483 g 3 %ige wäßrige Schwefelsäure zufließen. Nach Beendigung der Schwefelsäurezugabe wird das Reaktionsprodukt noch 2 Stunden bei 150°C gerührt. Aufgrund der Siedeanalyse beträgt der Gehalt an Benzoesäure und Benzoesäureanhydrid im rohen Benzoylchlorid 3,8 Gew.-%. Die Destillation des Umsetzungsprodukts im Vakuum bei 50 mbar ergibt 3255 g (92,6 % der Theorie) reines, benzotrichloridfreies Benzoylchlorid und 210 g Destillationssumpf. Dieser wird mit 260 g (1,3 Mol) Benzotrichlorid in einem Rührgefäß mit Rückflußkühler auf 150°C erhitzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Destillation bei 50 mbar liefert 368 g eines Gemisches aus Benzotrichlorid und Benzoylchlorid mit einem Benzotrichlorid-Gehalt von 13,0 Gew.-%. Dieses Produkt kann bei dem nächsten Ansatz als Ausgangsstoff wieder eingesetzt werden. Unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen Gemisches aus Benzotrichlorid und Benzoylchlorid erhöht sich die Ausbeute an reinem Benzoylchlorid auf 97,3 % der Theorie.
- 25 Das bei der Hauptreaktion und der Destillationssumpfaufarbeitung entweichende HCl-Abgas wird in einem mit Raschigringen gefüllten Waschturm mit 4887 g Benzotrichlorid, die mittels einer Pumpe im Kreis ge-

- führt werden, gewaschen und anschließend zu einer ca. 25 %igen wäßrigen Salzsäure kondensiert. Die Salzsäure weist einen Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff von 22 ppm auf. Das für die Abgaswäsche verwendete.
- 5 Benzotrichlorid wird wie das zurückgewonnene Gemisch aus Benzotrichlorid und Benzoylchlorid für den nächsten Ansatz als Ausgangsstoff wieder eingesetzt.

Beispiel 3

- 10 In das erste Gefäß einer Kaskade aus vier Reaktionsgefäßen, von denen jedes ein Nutzvolumen von 2,5 l besitzt, werden mittels Dosierpumpen 830 g/h Benzotrichlorid, 345 g/h eines Gemisches aus Benzotrichlorid und Benzoylchlorid (Benzotrichlorid 22,6 Gew.-%), 403 g/h flüssige Benzoesäure und 37 g/h einer 2,5 %igen
- 15 Lösung von Eisen(II)chlorid in Wasser eingeführt. Das Gemisch aus Benzotrichlorid und Benzoylchlorid fällt bei der Aufarbeitung des Sumpfes der Benzoylchlorid-Destillation an, wie weiter unten noch beschrieben wird. Das Reaktionsprodukt des ersten Gefäßes läuft
- 20 über einen seitlichen Auslaß frei in das zweite Gefäß, von dort in das dritte und weiter in das vierte Gefäß ab. Der Inhalt der vier Reaktionsgefäße wird gerührt und bei einer Temperatur von 150°C gehalten.

- 25 Das aus dem vierten Reaktionsgefäß ablaufende Produkt gelangt über einen Kühler in ein Zwischengefäß. Nach 24 Stunden Laufzeit hat sich in den vier Reaktions-

- gefäßen ein stationärer Gleichgewichtszustand eingestellt. Die gaschromatographische Analyse des aus dem vierten Gefäß ablaufenden rohen Benzoylchlorid zeigt, daß kein Benzotrichlorid mehr vorhanden ist. Aufgrund
- 5 der Siedeanalyse enthält das Rohprodukt 6,0 Gew.-% Benzoesäure und Benzoesäureanhydrid. Durch kontinuierliche Destillation des Rohproduktes bei 50 mbar werden pro Stunde 1198 g reines, benzotrichloridfreies Benzoylchlorid und 172 g Destillationssumpf erhalten.
- 10 Die in 12 Stunden angefallene Menge an Destillationssumpf (2064 g) wird mit 2718 g Benzotrichlorid in einem Rührgefäß mit Rückflußkühler auf 150°C erhitzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Destillation bei 50 mbar liefert 4140 g eines Gemisches
- 15 aus Benzotrichlorid und Benzoylchlorid mit einem Benzotrichloridgehalt von 22,6 Gew.-%, das in das erste Gefäß der vierstufigen Kaskade wieder eindosiert wird.
- Das aus den vier Reaktionsgefäßen der Kaskade und aus dem Reaktionsgefäß für die Umsetzung des Sumpfes der Benzoylchlorid-Destillation mit Benzotrichlorid entweichende HCl-Abgas wird vereinigt und in einem Wasserturm zunächst mit dem umgepumpten Reaktionsprodukt des ersten Reaktionsgefäßes und dann in einem zweiten Wasserturm mit dem für die Hauptreaktion eingesetzten Benzotrichlorid und dem Gemisch aus Benzotrichlorid und
- 20 Benzoylchlorid gewaschen. Nach einer weiteren Wäsche in einem dritten Wasserturm mit Toluol, das eine Temperatur von -25°C
- 25

besitzt, wird das HCl-Abgas zu ca. 30 %iger Salzsäure kondensiert. Diese Salzsäure weist einen Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff von max. 5 ppm auf.

Die Gesamtausbeute an Benzoylchlorid, bezogen auf eingesetzte Benzoesäure und Benzotrichlorid, beträgt 97,9 % der Theorie.

Beispiel 4

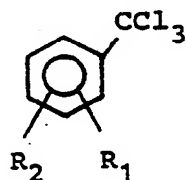
4599 g (20,0 Mol) p-Chlor-benzotrichlorid werden in einem 5 l Kolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter auf 150°C erhitzt. Dann läßt man bei dieser Temperatur innerhalb von 4 Stunden eine Lösung von 2,4 g Eisen(II)-sulfat in 378 g Wasser zufließen. Anschließend wird das Reaktionsprodukt noch 2 Stunden bei 150°C gerührt. Die Destillation im Vakuum bei 70 mbar ergibt 3213 g (91,8 % der Theorie) reines, p-Chlor-benzotrichloridfreies p-Chlor-benzoylchlorid und 226 g Destillationssumpf. Dieser wird mit 286 g (1,24 Mol) p-Chlor-benzotrichlorid in einem Rührgefäß mit Rückflußkühler auf 150°C erhitzt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die Destillation im Vakuum bei 70 mbar liefert 410 g eines Gemisches aus p-Chlor-benzotrichlorid und p-Chlor-benzoylchlorid mit einem p-Chlor-benzotrichloridgehalt von 8,8 Gew.-%. Dieses Produkt kann bei dem nächsten Ansatz als Ausgangsstoff wieder eingesetzt werden. Unter Berücksichtigung des zurückgewonnenen Gemisches aus p-Chlor-benzotrichlorid und p-Chlor-benzoylchlorid erhöht sich die Ausbeute an reinem p-Chlor-benzoyl-

chlorid auf 96,9 % der Theorie.

Das bei der Hauptreaktion und der Destillationssumpfaufarbeitung entweichende HCl-Gas wird in einem mit Raschigringen gefüllten Waschturm mit 4599 g p-Chlorbenzotrichlorid, die mittels einer Pumpe im Kreis geführt werden, gewaschen und anschließend zu einer ca. 26 %igen wäßrigen Salzsäure kondensiert. Die Salzsäure weist einen Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff von 18 ppm auf. Das für die Abgaswäsche verwendete p-Chlor-benzotrichlorid wird wie das zurückgewonnene Gemisch aus p-Chlor-benzotrichlorid und p-Chlorbenzoylchlorid für den nächsten Ansatz als Ausgangsstoff wieder eingesetzt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls substituiertem Benzoylchlorid aus gegebenenfalls substituiertem Benzotrichlorid bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man das gegebenenfalls substituierte Benzotrichlorid oder ein Gemisch aus dem gegebenenfalls substituierten Benzotrichlorid und dem gegebenenfalls substituierten Benzoylchlorid mit einem Überschuß von 1 bis 20 Mol-% (bezogen auf eingesetztes, gegebenenfalls substituiertes Benzotrichlorid) an gegebenenfalls substituierter Benzoesäure und/oder Wasser umsetzt, wobei die bei der Umsetzung entstehenden chlorwasserstoffhaltigen Abgase mit dem eingesetzten, gegebenenfalls substituierten Benzotrichlorid oder dem eingesetzten Gemisch aus gegebenenfalls substituiertem Benzotrichlorid und gegebenenfalls substituiertem Benzoylchlorid gewaschen werden.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als gegebenenfalls substituiertes Benzotrichlorid ein der allgemeinen Formel.

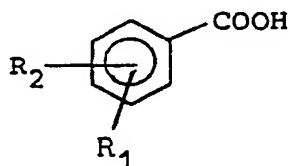


worin

- R_1 und R_2 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, Halogen, Nitro- oder Alkylgruppen stehen,

entsprechendes Benzotrichlorid einsetzt.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Benzotrichlorid, o-Chlor- oder p-Chlor-benzotrichlorid einsetzt.
- 5 4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als gegebenenfalls substituierte Benzoessäure eine der allgemeinen Formel



worin

- 10 R_1 und R_2 gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, Halogen, Nitro- oder Alkylgruppen stehen,

entsprechende Benzoessäure einsetzt.

- 15 5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das nach der Destillation des gegebenenfalls substituierten Benzoylchlorids verbleibende Sumpfprodukt mit einem 3 bis 150 fachen molaren Überschuß an gegebenenfalls substituiertem Benzotrichlorid, bezogen auf die im Sumpfprodukt
- 20 vorhandene Menge an gegebenenfalls substituierter

Benzoessäure, umgesetzt und das nach der Destillation daraus erhaltene Gemisch aus gegebenenfalls substituiertem Benzotrichlorid und gegebenenfalls substituiertem Benzoylchlorid als Einsatzprodukt in die
5 Reaktion zurückführt.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das bei der Reaktion entstehende chlorwasserstoffhaltige Abgas mit dem umgepumpten Reaktionsprodukt und/oder mit inerten, gegebenenfalls
10 substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen mit bis zu 15 C-Atomen wäscht.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das chlorwasserstoffhaltige Abgas mit Toluol, Chlortoluol und/oder Xylol wäscht.
15

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE						KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.) ^X ₃	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch					
	Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band VIII, 1952, Seiten 471 - 473 --	1 - 4	C 07 C 63/10				
	DE - A - 2 062 434 (BASF) + Beispiele 1 und 2 + --	1 - 4	C 07 C 51/58				
	FR - A - 2 066 768 (FARBWERKE HOECHST) + Beispiele 1 - 8 + --	1, 2					
	FR - A - 808 010 (I. G. FARBEN-INDUSTRIE) + Spalten 1 - 3 + --	1, 2	C 07 C 51/00				
			C 07 C 63/00				
	GB - A - 310 910 (NICHOLAS BENNETT) + Gesamt + --	1 - 4					
	GB - A - 308 231 (PH. FLETCHER BANGHAM) + Seiten 2 und 3 + --	1 - 4					
	US - A - 1 880 169 (NICOLAS BENNETT et al.) + Gesamt + --	1 - 4					
D	US - A - 1 557 154 (ANTHONY GEORGE) + Gesamt + -----	1 - 3					
<input checked="" type="checkbox"/> Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.							
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 26-11-1979		Prüfer HOFFBAUER			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)